

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018286

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-130747
Filing date: 27 April 2004 (27.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 2 7 日
Date of Application:

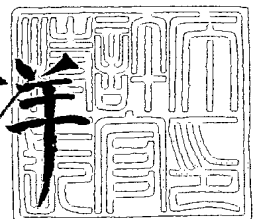
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 3 0 7 4 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 3 0 7 4 7]

出 願 人 T D K 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 99P07488
【提出日】 平成16年 4月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01F 1/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 皆地 良彦
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 倉澤 俊佑
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 長岡 淳一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 伊藤 昇
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 村瀬 琢
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
 【氏名】 増田 健
【特許出願人】
 【識別番号】 000003067
 【氏名又は名称】 T D K株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100100077
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大場 充
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 085823
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

六方晶W型フェライトが主相をなし、Ga成分をGa₂O₃換算で15wt%以下（ただし0を含まず）含有することを特徴とするフェライト磁性材料。

【請求項 2】

前記Ga成分の含有量はGa₂O₃換算で0.02～8.0wt%であることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。

【請求項 3】

前記Ga成分の含有量はGa₂O₃換算で0.02～3.0wt%であることを特徴とする請求項2に記載のフェライト磁性材料。

【請求項 4】

前記Ga成分の含有量はGa₂O₃換算で3.0～8.0wt%であることを特徴とする請求項2に記載のフェライト磁性材料。

【請求項 5】

組成式AFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇（ただし、AはSr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1.1 \leq a \leq 2.4$ 、 $13.5 \leq a+b \leq 18.5$ ）で表される組成物を主成分とし、かつGa成分をGa₂O₃換算で15wt%以下（ただし0を含まず）含有することを特徴とするフェライト磁性材料。

【請求項 6】

3500Oe以上の保磁力及び4000G以上の残留磁束密度を兼備することを特徴とする請求項5に記載のフェライト磁性材料。

【請求項 7】

A元素としてSr及びBaが共存することを特徴とする請求項5又は6に記載のフェライト磁性材料。

【請求項 8】

Sr及びBaを含む六方晶W型フェライトを磁性相として含み、Ga成分をGa₂O₃換算で0.05～10wt%含有する焼結体からなることを特徴とするフェライト焼結磁石。

【請求項 9】

前記六方晶W型フェライトが主相をなし、平均結晶粒径が0.6μm以下であることを特徴とする請求項8に記載のフェライト焼結磁石。

【書類名】明細書

【発明の名称】フェライト磁性材料、フェライト焼結磁石

【技術分野】

【0001】

本発明はハードフェライト材料、特に六方晶W型フェライト磁石に好適に用いることのできるフェライト磁性材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ に代表されるマグネトプランバイト型六方晶フェライト、つまりM型フェライトがフェライト焼結磁石の主流をなしてきた。このM型フェライト磁石については、フェライト結晶粒径を単磁区粒径に近づけること、フェライト結晶粒を磁気異方性方向に揃えること及び高密度化することを主眼に高性能化の努力が続けられてきた。その努力の結果、M型フェライト磁石の特性はその上限に近づいており、飛躍的な磁気特性の向上を望むのは難しい状況にある。

【0003】

M型フェライト磁石を凌駕する磁気特性を示す可能性をもつフェライト磁石として、W型のフェライト磁石が知られている。W型フェライト磁石はM型フェライト磁石より飽和磁化 ($4\pi\text{I}_s$) が10%程度高く、異方性磁界が同程度である。特許文献1 (特表2000-501893号公報) には、 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ であり、 n が7.2~7.7を満足する組成からなり、焼結体の平均結晶粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、 $(\text{BH})_{\text{max}}$ が5MGOe以上のW型フェライト磁石が開示されている。

また、特許文献2 (特開平11-251127号公報) には、従来のM型フェライトを越える最大エネルギー積を有し、かつ従来とは異なる組成のW型フェライト磁石として、基本組成が原子比率で $\text{MO} \cdot x\text{FeO} \cdot (y-x/2)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (MはBa、Sr、Pb、Laの内の1種又は2種以上)、 $1.7 \leq x \leq 2.1$, $8.8 \leq y \leq 9.3$ で表されることを特徴とするフェライト磁石が開示されている。特許文献2に開示された $\text{SrO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成を有する磁石は、残留磁束密度 (Br) が4800G、保磁力 ($i\text{Hc}$) が3000Oe、最大エネルギー積 ($(\text{BH})_{\text{max}}$) が5.5MGOeの特性を備えている。

【0004】

【特許文献1】特表2000-501893号公報

【特許文献2】特開平11-251127号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

以上のようにW型フェライト磁石は種々検討されているが、より高い磁気特性が得られることが要求されている。特に、保磁力は3000Oe以上の値が得られることが、W型フェライトの実用化にとって重要である。もちろんその場合、残留磁束密度の低下を伴うことを避けなければならない。つまり、保磁力及び残留磁束密度の両者が高いレベルで兼備していることが、W型フェライトの実用化に不可欠である。

【0006】

本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、W型フェライトの磁気特性、特に保磁力を向上することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、六方晶W型フェライトの磁気特性向上に有効な添加物について様々な検討を行なった。その結果、所定量のGa成分を含有させることが、残留磁束密度の低下を抑制しつつ保磁力を向上させる上で有効であることを知見した。

すなわち、本発明は六方晶W型フェライトが主相をなし、Ga成分を Ga_2O_3 換算で15wt%以下 (ただし0を含まず) 含有することを特徴とするフェライト磁性材料を提

供する。Ga成分をGa₂O₃換算で15wt%以下（ただし0を含まず）の範囲で添加することにより、Ga成分を添加する前の状態よりも保磁力が向上する。ここで、本発明では、W相のモル比が50%以上のときに、W相が主相であると称する。磁気特性の観点から、W相のモル比は70%以上がよく、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。本願におけるモル比は、W型フェライト、M型フェライト、ヘマタイト、スピネルそれぞれの粉末試料を所定比率で混合し、それらのX線回折強度から比較算定することにより算出するものとする（後述する実施例でも同様）。

【0008】

W型フェライトはM型フェライトよりも残留磁束密度が高いという優位性があるが、Ga成分の含有量をGa₂O₃換算で0.02~8.0wt%とすることで、M型フェライトよりも高い残留磁束密度を維持しつつ、保磁力を向上させることができる。

Ga成分の含有量がGa₂O₃換算で6.0wt%近辺で保磁力がピークとなり、Ga成分の含有量がGa₂O₃換算で3.0~8.0wt%の場合には3800Oe以上の保磁力、4400G以上の残留磁束密度を兼備することもできる。

またGa成分の含有量がGa₂O₃換算で0.02~3.0wt%の場合には、残留磁束密度を何ら低下させることなく、保磁力を向上させることができる。

【0009】

さらに本発明は、組成式AFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇（ただし、AはSr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、1.1≤a≤2.4、13.5≤a+b≤18.5）で表される組成物を主成分とし、かつGa成分をGa₂O₃換算で15wt%以下（ただし0を含まず）含有することを特徴とするフェライト磁性材料を提供する。いわゆるFe₂W型フェライトは、W型フェライトのなかでも保磁力が高いことで知られているが、主組成を上記範囲内に設定するとともに、Ga成分をGa₂O₃換算で15wt%以下（ただし0を含まず）の範囲で含有させることで、より一層、保磁力を向上させることができる。

本発明のFe₂W型フェライトによれば、3500Oe以上の保磁力及び4000G以上の残留磁束密度を兼備することができる。さらには、4000Oe以上の保磁力及び4500G以上の残留磁束密度を兼備することもでき、これまでのM型フェライトでは達成することができなかった高い磁気特性を備えたフェライト磁性材料を得ることができる。

上述したA元素としてはSr及びBaの両者を選択することが望ましい。SrとBaを共存させることで、より一層高い磁気特性を得ることができる。

【0010】

本発明によるフェライト磁性材料は、種々の形態で実用に供することができる。具体的には、本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト磁石粉末に適用することができる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。つまり、本発明によるフェライト磁性材料は、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石を構成することができる。さらに本発明によるフェライト磁性材料は、膜状の磁性相として磁気記録媒体を構成することもできる。

また本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石に適用することができる。適用例の一例として、本発明は、Sr及びBaを含む六方晶W型フェライトを磁性相として含み、Ga成分をGa₂O₃換算で0.05~10wt%含有する焼結体からなることを特徴とするフェライト焼結磁石を提供する。

本発明のフェライト焼結磁石において、六方晶W型フェライトが主相をなし、平均結晶粒径が0.6μm以下という微細な組織を有することが高磁気特性を得る上で望ましい。

【発明の効果】

【0011】

以上説明したように、本発明によれば、所定量のGa成分を含有させることにより、磁気特性、特に保磁力(HcJ)を向上させることができる。具体的には、3500Oe以上の保磁力(HcJ)及び4000kG以上の残留磁束密度(Br)を兼備することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

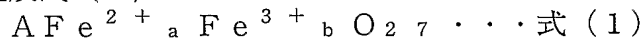
以下、実施の形態に基づいてこの発明を詳細に説明する。本発明はW型フェライト材料に所定量のGa成分を含有することを特徴とする。所定量のGa成分を含有することにより、高い残留磁束密度(B_r)及び保磁力(H_cJ)を兼備する新規なW型フェライトを得ることができる。

本発明は、Fe₂W型フェライト、ZnW型フェライト等のW型フェライトに広く用いることができる。

【0013】

<組成>

本発明のフェライト磁性材料をFe₂W型フェライトとする場合には、主組成を以下の組成式(1)からなるものとする。



ただし、式(1)中、AはSr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1.1 \leq a \leq 2.4$ 、 $13.5 \leq a+b \leq 18.5$ である。なお、上記式(1)においてa及びbはそれぞれモル比を表す。

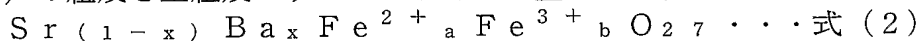
【0014】

上記式(1)において、Fe²⁺の割合を示すaは、 $1.1 \leq a \leq 2.4$ とする。aが1.1未満になると、W相よりも飽和磁化(4πIs)が低いM相、Fe₂O₃(ヘマタイト)相が生成して、飽和磁化(4πIs)が低下してしまう。一方、aが2.4を超えると、スピネル相が生成して、保磁力(H_cJ)が低下してしまう。よって、aを $1.1 \leq a \leq 2.4$ の範囲とする。aの好ましい範囲は $1.5 \leq a \leq 2.4$ 、より好ましい範囲は $1.6 \leq a \leq 2.1$ 、より一層好ましい範囲は $1.6 \leq a \leq 2.0$ である。

また、Fe²⁺及びFe³⁺の割合を示すa+bは、 $13.5 \leq a+b \leq 18.5$ の範囲とする。 $1.1 \leq a \leq 2.4$ の範囲のとき、a+bが13.5未満になると、スピネル相が生成して保磁力(H_cJ)が低下する。一方、a+bが18.5を超えると、M相、Fe₂O₃(ヘマタイト)相が生成して、飽和磁化(4πIs)が低下してしまう。よって、a+bを $13.5 \leq a+b \leq 18.5$ の範囲とする。a+bの好ましい範囲は $14 \leq a+b \leq 18$ 、より好ましい範囲は $14 \leq a+b \leq 17$ である。

【0015】

Fe₂W型フェライトにおいて、A元素としてSr及びBaの両者を選択し、下記式(2)の組成を主組成とすることがさらに望ましい。



ただし、 $0.03 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.1 \leq a \leq 2.4$ 、 $13.5 \leq a+b \leq 18.5$ である。なお、上記式(2)においてx、a及びbはそれぞれモル比を表す。

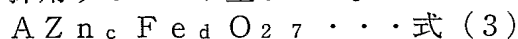
【0016】

Sr及びBaという2つの原子の共存により磁気特性、特に保磁力を向上することができる。保磁力向上の理由は明らかではないが、Sr及びBaが共存することにより焼結体を構成する結晶粒が微細化しており、この結晶粒微細化が保磁力向上に寄与しているものと解される。

磁気特性向上効果を享受するためには、上記式(2)において、xを $0.03 \leq x \leq 0.80$ の範囲とすることが望ましい。なお、上記式(2)において $1.1 \leq a \leq 2.4$ 、 $13.5 \leq a+b \leq 18.5$ とする理由は上述の通りである。

【0017】

いわゆるZnW型フェライトを採用する場合には、以下の組成式(3)からなる主組成を採用することが望ましい。



ただし、式(3)中、AはSr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1.1 \leq c \leq 2.1$ 、 $13 \leq d \leq 17$ である。なお、上記式(3)においてc及びdはそれぞれモル比を表す。

Znの割合を示すcの望ましい範囲は $1.3 \leq c \leq 1.9$ 、より望ましい範囲は $1.3 \leq c \leq 1.7$ である。またFeの割合を示すdの望ましい範囲は $14 \leq d \leq 16$ 、より望ましい範囲は $14.5 \leq d \leq 15.5$ である。

なお、ZnW型フェライトにおいても、A元素としてSr及びBaの少なくとも1種を選択することが望ましい。

【0018】

本発明のフェライト磁性材料は、式(1)、(2)、(3)で示した主組成の他に、 Ga_2O_3 に起因するGa成分を含有する。また例えば $CaCO_3$ 、 SiO_2 に起因するCa成分及び／又はSi成分を含有してもよい。具体的には後述する実施例で述べるが、これら成分を含むことにより、保磁力(HcJ)、結晶粒径の調整等を行うことができ、高いレベルで保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を兼備するフェライト焼結磁石を得ることができる。

【0019】

Ga成分は Ga_2O_3 換算で Ga_2O_3 :15wt%以下(ただし0を含まず)の範囲で含む。 Ga_2O_3 が15wt%を超えると、Ga成分添加による保磁力向上という効果を享受することが困難になるとともに、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。よって、本発明におけるGa成分は Ga_2O_3 :15wt%以下(ただし0を含まず)、望ましくは0.02~10wt%、より望ましくは0.05~10wt%とする。

また、 Ga_2O_3 の量を0.02~3.0wt%、より望ましくは0.05~2.0wt%とした場合には、保磁力(HcJ)のみならず、残留磁束密度(Br)の向上も期待できる。特に、4500G以上の残留磁束密度(Br)を維持しつつ、3500Oe以上の保磁力(HcJ)を得たい場合には、 Ga_2O_3 の量を0.02~3.0wt%とすることが有効である。

一方、 Ga_2O_3 の量は3.0~8.0wt%、より望ましくは4.0~7.0wt%とした場合には、4500G近傍、もしくは4600G以上の残留磁束密度(Br)を得つつ、3800Oe以上、さらには4000Oe以上、望ましくは4200Oe以上の保磁力(HcJ)を得ることができる。

【0020】

またCa成分、Si成分を $CaCO_3$ 、 SiO_2 換算で、 $CaCO_3$:0~3.0wt%、 SiO_2 :0.2~1.4wt%の範囲で含むことが望ましい。

SiO_2 が0.2wt%未満では、 SiO_2 の添加効果が不十分である。また、 $CaCO_3$ が3.0wt%を超えると磁気特性低下の要因となるCaフェライトを生成するおそれがある。さらに、 SiO_2 が1.4wt%を超えると、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。以上より、本発明におけるCa成分、Si成分の量は $CaCO_3$ 、 SiO_2 換算で、 $CaCO_3$:0~3.0wt%、 SiO_2 :0.2~1.4wt%とする。 $CaCO_3$ 及び SiO_2 は、各々、 $CaCO_3$:0.2~1.5wt%、 SiO_2 :0.2~1.0wt%の範囲で含むことが望ましく、さらには $CaCO_3$:0.3~1.2wt%、 SiO_2 :0.3~0.8wt%の範囲で含むことが望ましい。

【0021】

なお、Ca成分は $CaCO_3$ 以外にCaOの形態として添加することができる。Si成分、Ga成分も、それぞれ SiO_2 、 Ga_2O_3 以外の形態で添加することもできる。

【0022】

本発明によるフェライト焼結磁石は、六方晶W型フェライトを磁性相として含む。そして所定量のGa成分を含むことを特徴とする本発明のフェライト焼結磁石は、3500Oe以上、さらには4000Oe以上の保磁力(HcJ)、4000G以上、さらには4500G以上の残留磁束密度(Br)を兼備することができる。

また本発明によるフェライト焼結磁石は、結晶粒の平均粒径が0.6 μ m以下という微細な組織を有する。焼結体において、Ga成分は主成分を構成するFe等の元素の一部を置換するような形態で結晶粒内に存在していてもよく、結晶粒界に存在していてもよい。いずれの形態であっても、Ga成分が Ga_2O_3 換算で15wt%以下(ただし0を含ま

ず)の範囲で含有される限り、本発明の範囲内に含まれる。

【0023】

本発明によるフェライト磁性材料の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。また、本発明は、主成分及び副成分以外の成分の含有を排除するものではない。例えば、 Fe_2W 型フェライトにおいて Fe^{2+} サイト又は Fe^{3+} サイトの一部を他の元素で置換することもできるし、 ZnW 型フェライトにおいて Zn サイトの一部を他の元素で置換することもできる。

【0024】

本発明のフェライト磁性材料は、前述のように、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいずれかを構成することができる。

本発明によるフェライト焼結磁石、ボンド磁石は所定の形状に加工され、以下に示すような幅広い用途に使用される。例えば、フェューエルポンプ用、パワーウインド用、ABS(アンチロック・ブレーキ・システム)用、ファン用、ワイパ用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロック用、電動ミラー用等の自動車用モータとして用いることができる。また、FDDスピンドル用、VTRキャプスタン用、VTR回転ヘッド用、VTRリール用、VTRローディング用、VTRカメラキャプスタン用、VTRカメラ回転ヘッド用、VTRカメラズーム用、VTRカメラフォーカス用、ラジカセ等キャプスタン用、CD、LD、MDスピンドル用、CD、LD、MDローディング用、CD、LD光ピックアップ用等のOA、AV機器用モータとして用いることができる。また、エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、電動工具駆動用、扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサー駆動用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機器用モータとしても用いることができる。さらにまた、ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テーブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のFA機器用モータとして用いることも可能である。その他の用途としては、オートバイ用発電機、スピーカ・ヘッドホン用マグネット、マグネトロ管、MRI用磁場発生装置、CD-ROM用クランプ、ディストリビュータ用センサ、ABS用センサ、燃料・オイルレベルセンサ、マグネットラッチ、アイソレータ等に好適に使用される。

【0025】

本発明のフェライト磁石粉末をボンド磁石とする場合には、その平均粒径を $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。ボンド磁石用粉末のより望ましい平均粒径は $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、さらに望ましい平均粒径は $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

ボンド磁石を製造する際には、フェライト磁石粉末を樹脂、金属、ゴム等の各種バインダと混練し、磁場中又は無磁場中で成形する。バインダとしては、NBR(アクリロニトリルブタジエン)ゴム、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂が望ましい。成形後、硬化を行ってボンド磁石とする。なお、フェライト磁石粉末をバインダと混練する前に、後述する熱処理を施すことが望ましい。

【0026】

本発明のフェライト磁性材料を用いて、磁性層を有する磁気記録媒体を作製することができる。この磁性層は、上述した組成式(1)～(3)で表わされるW型のフェライト相を含む。磁性層の形成には、例えば蒸着法、スパッタ法を用いることができる。スパッタ法で磁性層を形成する場合には、本発明によるフェライト焼結磁石をターゲットとして用いることもできる。なお、磁気記録媒体としては、ハードディスク、フレキシブルディスク、磁気テープ等が挙げられる。

【0027】

次に、本発明のフェライト磁性材料の好適な製造方法について説明する。本発明のフェライト焼結磁石の製造方法は、配合工程、仮焼き工程、粗粉碎工程、微粉碎工程、磁場中成形工程、成形体熱処理工程及び焼成工程を含む。ここで、微粉碎工程は、第1の微粉碎と第2の微粉碎に分かれ、かつ第1の微粉碎と第2の微粉碎の間に粉末熱処理工程を行う

。Ga成分は磁場中成形工程の前に添加されていればよく、具体的には配合工程及び／又は微粉碎工程で添加することができる。

以下では Fe_2W 型フェライトを得る場合を主体として説明し、適宜、 ZnW 型フェライトを得る場合の条件に言及する。

【0028】

<配合工程>

各原料を秤量後、湿式アトライタ、ボールミル等で1～16時間程度混合、粉碎処理する。原料粉末としては酸化物、又は焼結により酸化物となる化合物を用いることができる。なお、以下では SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末及び Fe_2O_3 （ヘマタイト）粉末を用いる例を説明するが、 SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末は炭酸塩として添加する形態のほかに酸化物として添加することもできる。 Fe についても同様に Fe_2O_3 以外の化合物として添加することもできる。さらに、 Sr 、 Ba 及び Fe を含む化合物を用いることも可能である。なお、 ZnW 型フェライトを得たい場合には、 SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末及び Fe_2O_3 （ヘマタイト）粉末の他に、 ZnO 粉末を準備する。

【0029】

この配合工程において、 Ga_2O_3 粉末、さらには CaCO_3 粉末、 SiO_2 粉末を添加することができる。添加量は先に述べたとおりである。本発明においてはさらに Cr_2O_3 等の粉末を添加してもよい。ただし、これらの副成分はこの段階で添加することなく、 SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末及び Fe_2O_3 粉末を仮焼きした後に添加することもできる。

各原料の配合比は、最終的に得たい組成に対応させることができるが、本発明はこの形態に限定されない。例えば、 SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末及び Fe_2O_3 粉末のいずれかを、仮焼き後に添加して最終組成になるように調整してもよい。

【0030】

<仮焼き工程>

配合工程で得られた混合粉末材料を1100～1400℃で仮焼きする。この仮焼きを窒素ガスやアルゴンガスなどの非酸化性雰囲気中で行うことにより、 Fe_2O_3 （ヘマタイト）粉末中の Fe^{3+} が還元されることにより Fe^{2+} が発生し、 Fe_2W 型フェライトが生成される。但し、この段階で Fe^{2+} の量を十分に確保できなければ、W相の他にM相又はヘマタイト相が存在することになる。なお、W単相のフェライトを得るためには、酸素分圧を調整することが有効である。酸素分圧を下げると、 Fe^{3+} が還元されて Fe^{2+} が生成しやすくなるからである。

一方、 ZnW 型フェライトを得る場合には、仮焼きは大気中で行えばよい。

なお、配合工程において副成分をすでに添加している場合には、仮焼体を所定の粒度に粉碎することによりフェライト磁石粉末とすることもできる。

【0031】

<粗粉碎工程>

仮焼体は一般に顆粒状なので、これを粗粉碎することが望ましい。粗粉碎工程では、振動ミル等を用い、平均粒径が0.5～10 μm になるまで処理する。ここで得られた粉末を粗粉ということにする。

【0032】

<第1の微粉碎工程>

第1の微粉碎工程では粗粉をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して平均粒径で0.08～0.8 μm 、望ましくは0.1～0.4 μm 、より望ましくは0.1～0.2 μm に粉碎する。この第1の微粉碎工程は、粗粉をなくすこと、さらには磁気特性向上のために焼結後の組織を微細にすることを目的として行うものであり、比表面積（BET法による）としては20～25 m^2/g の範囲とするのが望ましい。

粉碎方法にもよるが、粗粉碎粉末をボールミルで湿式粉碎する場合には、粗粉碎粉末200gあたり60～100時間処理すればよい。保磁力の向上や結晶粒径の調整のため

に、第1の微粉碎工程に先立って Ga_2O_3 粉末を添加することが望ましい。後述する実施例2で示すように、Ga成分を第1の微粉碎工程に先立って添加した場合には、配合工程又は第2の微粉碎工程で添加した場合よりも保磁力向上の効果が大きい。また第1の微粉碎工程に先立って Ga_2O_3 粉末の他、 $CaCO_3$ 、 SiO_2 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 等の粉末を添加してもよい。

なお、後述する実施例2では、第1の微粉碎工程に先立って Ga_2O_3 粉末を添加することを、「第1微粉碎時添加」という。

【0033】

<粉末熱処理工程>

粉末熱処理工程では、第1の微粉碎で得られた微粉を $600\sim 1200^{\circ}C$ 、より望ましくは $700\sim 1000^{\circ}C$ で、1秒 \sim 100時間保持する熱処理を行う。第1の微粉碎を経ることにより $0.1\mu m$ 未満の粉末である超微粉が不可避免的に生じてしまう。超微粉が存在すると後続の磁場中成形工程で不具合が生じることがある。例えば、湿式成形時に超微粉が多いと水抜けが悪く成形できない等の不具合が生じる。そこで、本実施の形態では磁場中成形工程に先立ち熱処理を行う。つまり、この熱処理は、第1の微粉碎で生じた $0.1\mu m$ 未満の超微粉をそれ以上の粒径の微粉（例えば $0.1\sim 0.2\mu m$ の微粉）と反応させることにより、超微粉の量を減少させることを目的として行うものである。この熱処理により超微粉が減少し、成形性を向上させることができる。

【0034】

このときの熱処理雰囲気は、仮焼きで生成した Fe^{2+} が酸化により Fe^{3+} となることを避けるために、非酸化性雰囲気とする。本発明における非酸化性雰囲気とは、窒素ガス、Arガス等の不活性ガス雰囲気を含む。また本発明の非酸化性雰囲気は、10vol%以下の酸素の含有を許容する。この程度の酸素の含有であれば、上記温度での保持において Fe^{2+} の酸化は無視できる程度である。

熱処理雰囲気の酸素含有量は、1vol%以下、さらには $0.1\text{vol}\%$ 以下であることが望ましい。ZnW型フェライトを得る場合には、このときの熱処理雰囲気も大気中とすればよい。

【0035】

<第2の微粉碎工程>

続く第2の微粉碎工程では熱処理された微粉碎粉末をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して $0.8\mu m$ 以下、望ましくは $0.1\sim 0.4\mu m$ 、より望ましくは $0.1\sim 0.2\mu m$ に粉碎する。この第2の微粉碎工程は、粒度調整やネッキングの除去、添加物の分散性向上を目的として行うものであり、比表面積（BET法による）としては $10\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、さらには $10\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ の範囲とするのが望ましい。この範囲に比表面積が調整されると、超微粒子が存在していたとしてもその量は少なく、成形性に悪影響を与えない。つまり、第1の微粉碎工程、粉末熱処理工程及び第2の微粉碎工程を経ることにより、成形性に悪影響を与えることなく、かつ焼結後の組織を微細化するという要求を満足することができる。

粉碎方法にもよるが、ボールミルで湿式粉碎する場合には、微粉碎粉末 200g あたり $10\sim 40$ 時間処理すればよい。第2の微粉碎工程を第1の微粉碎工程と同程度の条件で行うと超微粉が再度生成されることになることと、第1の微粉碎工程ですでに所望する粒径がほとんど得られていることから、第2の微粉碎工程は、通常、第1の微粉碎工程よりも粉碎条件が軽減されたものとする。ここで、粉碎条件が軽減されているか否かは、粉碎時間に限らず、粉碎時に投入される機械的なエネルギーを基準にして判断すればよい。

保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第2の微粉碎工程に先立って Ga_2O_3 粉末を添加することができる。 Ga_2O_3 粉末の他、 $CaCO_3$ 、 SiO_2 、或いはさらに $SrCO_3$ や $BaCO_3$ 等の粉末を第2の微粉碎工程に先立って添加してもよい。

なお、後述する実施例2では、第2の微粉碎工程に先立って Ga_2O_3 粉末を添加することを、「第2微粉碎時添加」という。

【0036】

焼成工程において還元効果を発揮するカーボン粉末を、この第2の微粉碎工程に先立って添加することができる。カーボン粉末の添加は、W型フェライトを単相に近い状態（又は単相）で生成させる上で有効である。ここで、カーボン粉末の添加量（以下、「カーボン量」という）は原料粉末に対して0.05～0.7wt%の範囲とする。カーボン量をこの範囲とすることで、後述する焼成工程におけるカーボン粉末の還元剤としての効果を十分に享受できるとともに、カーボン粉末添加なしの場合よりも高い飽和磁化（ σ_s ）を得ることができる。本発明における望ましいカーボン量は0.1～0.65wt%、より望ましいカーボン量は0.15～0.6wt%である。なお、添加するカーボン粉末としては、カーボンブラック等の公知の物質を用いることができる。

【0037】

本発明においては、添加されたカーボン粉末が成形体中で偏析するのを抑制するため、ならびに磁場中成形時の配向度を向上させるために、グルコン酸（またはその中和塩もしくはそのラクトン）や一般式 $C_n(OH)_nH_{n+2}$ で表される多価アルコールを添加することが望ましい。

分散剤としてグルコン酸を選択する場合には、その添加量を原料粉末に対して0.05～3.0wt%とすればよい。グルコン酸の中和塩の種類は特に限定されず、カルシウム塩やナトリウム塩等を用いることができるが、グルコン酸Caとして添加することが望ましい。グルコン酸Caの望ましい添加量は0.1～2.5wt%、より望ましくは0.1～2.0wt%、より一層望ましくは0.5～1.8wt%である。

また分散剤として多価アルコールを選択する場合には、上記一般式において、炭素数 n は4以上とする。炭素数 n が3以下であると、カーボン粉末の偏析抑制効果が不十分となる。炭素数 n の望ましい値は4～100、より望ましくは4～30、さらに望ましくは4～20、より一層望ましくは4～12である。多価アルコールとしてはソルビトールが望ましいが、2種類以上の多価アルコールを併用してもよい。また、本発明で用いる多価アルコールに加えて、他の公知の分散剤をさらに使用してもよい。

【0038】

上記した一般式は、骨格がすべて鎖式であってかつ不飽和結合を含んでいない場合の式である。多価アルコール中の水酸基数、水素数は一般式で表される数よりも多少少なくてもよい。上記一般式において、飽和結合に限らず不飽和結合を含んでいてもよい。また基本骨格は鎖式であっても環式であってもよいが、鎖式であることが望ましい。また水酸基数が炭素数 n の50%以上であれば、本発明の効果は実現するが、水酸基数は多いほうが望ましく、水酸基数と炭素数とが一致することが最も望ましい。この多価アルコールの添加量としては、添加される粉末に対して0.05～5.0wt%、望ましくは0.1～3.0wt%、より望ましくは0.3～2.0wt%とすればよい。なお、添加した多価アルコールのほとんどは磁場中成形工程後に行われる成形体熱処理工程で分解除去される。成形体熱処理工程において分解除去されずに残存した多価アルコールについても、続く焼成工程で分解除去される。

【0039】

<磁場中成形工程>

磁場中成形工程は乾式成形又は湿式成形のいずれでも行うことができるが、磁氣的配向度を高くするためには、湿式成形で行うことが望ましい。よって、以下では湿式成形用スラリの調製について説明した上で、続く磁場中成形工程の説明を行う。

【0040】

湿式成形を採用する場合は、第2の微粉碎工程を湿式で行い、得られたスラリを濃縮して湿式成形用スラリを調製する。濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によって行えばよい。この際、フェライト磁石粉末が湿式成形用スラリ中の30～80wt%を占めることが望ましい。

次いで、湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行う。成形圧力は0.1～0.5ton/cm²程度、印加磁場は5～15kOe程度とすればよい。なお、分散媒は水に限らず、非水系のものでもよい。非水系の分散媒を用いる場合には、トルエンやキシレン等の

有機溶媒を用いることができる。非水系の分散媒として、トルエン又はキシレンを用いる場合には、オレイン酸等の界面活性剤を添加することが望ましい。

【0041】

<成形体熱処理工程>

本工程では、成形体を100～450℃、より望ましくは200～350℃の低温で、1～4時間保持する熱処理を行う。この熱処理を大気中で行うことにより、 Fe^{2+} の一部が酸化されて Fe^{3+} になる。つまり、本工程では、 Fe^{2+} から Fe^{3+} への反応をある程度進行させることにより、 Fe^{2+} 量を所定量に制御するのである。

なお、ZnW型フェライトを得る場合には、この成形体熱処理工程は不要である。

【0042】

<焼成工程>

続く焼成工程では、成形体を1100～1270℃、より望ましくは1160～1240℃の温度で0.5～3時間保持して焼成する。焼成雰囲気は、仮焼き工程と同様の理由により、非酸化性雰囲気中に行う。また、本工程において、第2の微粉碎工程に先立って添加したカーボン粉末が消失する。

なお、ZnW型フェライトを得る場合には、焼成雰囲気も大気中とすればよい。

【0043】

以上の工程を経ることにより、本発明のW型フェライト焼結磁石を得ることができる。W型フェライト焼結磁石のうち、 Fe_2W 型フェライト焼結体によれば、4000G以上、さらには4500G以上の残留磁束密度(B_r)ならびに3500Oe以上、さらには4000Oe以上の保磁力(H_cJ)を得ることができる。またW型フェライト焼結磁石のうち、ZnW型フェライト焼結磁石によれば、何ら複雑な雰囲気制御を要することなく、4500G以上、さらには4800G以上の残留磁束密度(B_r)を維持しつつ700Oe以上、さらには720Oe以上の保磁力(H_cJ)を得ることができる。

【0044】

また、本発明は得られたW型フェライト焼結磁石を粉碎してフェライト磁石粉末として用いることもできる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。

【0045】

以上、フェライト焼結磁石の製造方法について説明したが、フェライト磁石粉末を製造する場合も同様の工程を適宜採用することができる。本発明によるフェライト磁石粉末は、仮焼体から作製する場合と、焼結体から作製する場合の2つのプロセスにより作製することができる。

仮焼体から作製する場合には、 Ga_2O_3 、 CaCO_3 、 SiO_2 を仮焼き工程の前に添加する。これらが添加された仮焼体は、粗粉碎、粉末熱処理、微粉碎が施されてフェライト磁石粉末となる。このフェライト磁石粉末には、上述した熱処理を施した後にフェライト磁石粉末として実用に供することができる。例えば、粉末熱処理が施されたフェライト磁石粉末を用いてボンド磁石を作製する。このフェライト磁石粉末には、ボンド磁石のみに供されるものではなく、フェライト焼結磁石作製に供することもできる。したがって、フェライト焼結磁石の製造工程中に、フェライト磁石粉末が製造されているということもできる。ただし、ボンド磁石に用いる場合とフェライト焼結磁石に用いる場合とでは、その粒度が異なる場合がある。

【0046】

フェライト焼結磁石からフェライト磁石粉末を作製する場合には、焼成工程の前のいずれかの段階で Ga_2O_3 、ならびに CaCO_3 、 SiO_2 を添加すればよい。上述した工程により得られたフェライト焼結磁石を適宜粉碎することによりフェライト磁石粉末を作製することができる。

以上のとおりであり、フェライト磁石粉末としては、仮焼き粉末、仮焼き及び焼成を経た後に粉碎された粉末、仮焼き後に粉碎した後、熱処理された粉末、の形態を包含している。

【実施例1】

【0047】

まず、原料粉末として、 Fe_2O_3 粉末（1次粒子径： $0.3\mu\text{m}$ ）、 SrCO_3 粉末（1次粒子径： $2\mu\text{m}$ ）及び BaCO_3 粉末（1次粒子径： $0.05\mu\text{m}$ ）を準備した。この原料粉末を表1のような配合組成となるように秤量した後、 CaCO_3 粉末（1次粒子径： $1\mu\text{m}$ ）を $0.33\text{wt}\%$ 添加し湿式アトライタで2時間混合、粉碎した。

次いで、仮焼きを行った。仮焼きは管状炉を用い、 N_2 ガス雰囲気中で1時間保持する条件で行った。なお、加熱保持温度は、 1300°C とし、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は $5^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。

次いで、振動ミルにより解砕を行った。振動ミルによる解砕は、仮焼体 220g について10分間処理するというものであった。

【0048】

次の微粉碎はボールミルにより2段階で行った。第1の微粉碎は粗粉碎粉末 210g に対して水 400ml を添加して88時間処理するというものである。

第1の微粉碎後に、微粉碎粉末を N_2 ガス雰囲気中、 800°C で1時間保持する条件で熱処理を行った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は $5^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。

続いて、ボールミルを用いて湿式粉碎する第2の微粉碎を25時間行い湿式成形用スラリを得た。

なお、第2の微粉碎時に、上記熱処理がなされた微粉碎粉末に対し SiO_2 粉末（1次粒子径： $0.01\mu\text{m}$ ）を $0.6\text{wt}\%$ 、 CaCO_3 粉末（1次粒子径： $1\mu\text{m}$ ）を $0.35\text{wt}\%$ 、 SrCO_3 粉末（1次粒子径： $2\mu\text{m}$ ）を $0.7\text{wt}\%$ 、 BaCO_3 粉末（1次粒子径： $0.05\mu\text{m}$ ）を $1.4\text{wt}\%$ 、カーボン粉末（1次粒子径： $0.05\mu\text{m}$ ）を $0.4\text{wt}\%$ それぞれ添加するとともに、多価アルコールとしてソルビトール（1次粒子径： $10\mu\text{m}$ ）を $1.2\text{wt}\%$ 添加した。これらに加えて、 Ga_2O_3 粉末（1次粒子径： $2\mu\text{m}$ ）を $0\sim16.0\text{wt}\%$ 添加した。

【0049】

第2の微粉碎を施して得られたスラリを遠心分離器で濃縮し、濃縮された湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行った。なお、印加した磁界（縦磁場）は 12kOe （ $1000\text{kA}/\text{m}$ ）であり、成形体は直径 30mm 、高さ 15mm の円柱状である。なお、いずれの成形においても不具合が生じなかった。この成形体を大気中にて 300°C で3時間熱処理した後、窒素中で昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、最高温度 1190°C で1時間焼成して焼結体（試料No. 1～10）を得た。得られた焼結体の組成を理学電機（株）の蛍光X線定量分析装置SIMULTIX3550を用いて測定した。

【0050】

次いで、得られた焼結体について、保磁力（ H_cJ ）及び残留磁束密度（ B_r ）を測定した。その結果を、Ga成分添加量（ Ga_2O_3 粉末添加量）と対応させて表1に示す。なお、保磁力（ H_cJ ）及び残留磁束密度（ B_r ）は、得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場 25kOe のB-Hトレーサを用いて評価した。

【0051】

【表 1】

| No. | Ga成分 添加量 [wt%] | 配合組成 | 組成分析値 | | | | HcJ [Oe] | Br [G] | 平均結晶 粒径 [μm] | 備考 |
|-----|----------------------|------|-------|------|------|------|-------------|-----------|--------------------------------------|----|
| | | a+b | a+b | a | x | | | | | |
| *1 | 0.0 | 18 | 15.6 | 1.76 | 0.37 | 3425 | 4675 | 0.53 | 配合時に CaCO ₃ 粉末 添加 | |
| 2 | 0.1 | | | | | 3527 | 4678 | — | | |
| 3 | 2.0 | | | | | 3644 | 4675 | 0.513 | | |
| 4 | 3.0 | | | | | 3824 | 4647 | — | | |
| 5 | 4.0 | | | | | 4157 | 4617 | 0.482 | | |
| 6 | 5.0 | | | | | 4218 | 4595 | — | | |
| 7 | 6.0 | | | | | 4255 | 4547 | — | | |
| 8 | 7.0 | | | | | 4230 | 4510 | 0.476 | | |
| 9 | 12.0 | | | | | 3931 | 4201 | — | | |
| *10 | 16.0 | | | | | 3455 | 3778 | — | | |
| *11 | 0.0 | 18 | 15.52 | 1.89 | 0.33 | 3461 | 4602 | — | 配合時に CaCO ₃ 粉末 添加せず | |
| 12 | 0.2 | | | | | 3559 | 4626 | — | | |
| 13 | 0.6 | | | | | 3589 | 4614 | — | | |
| 14 | 1.0 | | | | | 3681 | 4623 | — | | |
| 15 | 2.0 | | | | | 3834 | 4611 | — | | |
| 16 | 4.0 | | | | | 4078 | 4577 | — | | |
| 17 | 6.0 | | | | | 4316 | 4510 | — | | |
| 18 | 8.0 | | | | | 4340 | 4434 | — | | |

a, a+b: $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Fe}^{2+}_a\text{Fe}^{3+}_b$

配合時はa=0(Fe^{2+} は仮焼きにより発生)

表中、*を付した試料は比較例

【0052】

図1にGa成分添加量と保磁力(HcJ)の関係を、図2にGa成分添加量と残留磁束密度(Br)の関係を示す。また試料No. 1～7について、保磁力(HcJ)と残留磁束密度(Br)の関係を図3に示す。

図1に示すように、Ga成分を添加することにより、保磁力(HcJ)が向上することがわかる。ただし、Ga成分添加による保磁力向上の効果にはピークが存在しており、Ga成分の添加量が16.0wt%の場合(試料No. 10)にはGa成分を添加しない場合(試料No. 1)と同等の保磁力(HcJ)を示す。

ここで、図2を見ると、Ga成分の添加量が16.0wt%の場合(試料No. 10)には残留磁束密度(Br)が3800G未満まで低下してしまうが、Ga成分を15wt%以下(ただし0を含まず)の範囲内で含有させた本発明の試料No. 2～9によれば、4000G以上、さらには4500G以上という高い残留磁束密度(Br)を得ている。

【0053】

以上の結果より、本発明では、Ga成分の添加量を15wt%以下(ただし0を含まず)とする。Ga成分を15wt%以下(ただし0を含まず)の範囲内で含有させることにより、3500Oe以上の保磁力(HcJ)及び4000G以上の残留磁束密度(Br)を兼備することができる。また、Ga成分を0.1～8.0wt%の範囲内で含有させることにより、3500Oe以上の保磁力(HcJ)及び4500G以上の残留磁束密度(Br)を兼備することができる。

【0054】

続いて、Ga成分を添加していない試料No. 1、Ga成分を添加した試料No. 3 (Ga成分添加量: 2.0 wt%)、試料No. 5 (Ga成分添加量: 4.0 wt%)、試料No. 8 (Ga成分添加量: 7.0 wt%) について、焼結体の平均結晶粒径を測定した。なお、平均結晶粒径の測定は以下のとおりとした。焼結体A面 (a軸とc軸が含まれる面) を鏡面研磨後酸エッチングし、SEM (走査型電子顕微鏡) 写真を撮影し、個々の粒子を認識した後、画像解析により個々の粒子の重心を通る最大径を求め、それを焼結体粒径とした。そして、平均結晶粒径は1試料あたり100個程度の結晶粒について計測を行い、全測定粒子の結晶粒径の平均値とした。

焼結体の平均結晶粒径の測定値を表1に示す。

表1から、Ga成分を添加した試料は、Ga成分を添加していない試料よりも平均結晶粒径が微細であること、平均結晶粒径が微細なほど高い保磁力 (HcJ) を得ていることが確認できた。

【0055】

配合時にCaCO₃粉末を添加せず、かつ第2の微粉碎時のGa₂O₃粉末 (1次粒子径: 2 μm) の添加量を0~8.0 wt%とし、またGa₂O₃粉末以外の第2の微粉碎時の添加物の種類および添加量を以下のように設定した以外は試料No. 1~10と同様の条件で焼結体 (試料No. 11~18) を作製した。

SiO₂粉末 (1次粒子径: 0.01 μm) : 0.6 wt%

CaCO₃粉末 (1次粒子径: 1 μm) : 0.7 wt%

SrCO₃粉末 (1次粒子径: 2 μm) : 0.35 wt%

BaCO₃粉末 (1次粒子径: 0.05 μm) : 1.4 wt%

カーボン粉末 (1次粒子径: 0.05 μm) : 0.4 wt%

ソルビトール (1次粒子径: 10 μm) : 1.2 wt%

【0056】

さらに試料No. 11~18について、試料No. 1~10と同様にして保磁力 (HcJ) 及び残留磁束密度 (Br) を測定するとともに、試料No. 1~10と同様に組成分析を行った。その結果を表1に示す。また試料No. 11~18について、Ga成分添加量と保磁力 (HcJ) の関係を図4に、Ga成分添加量と残留磁束密度 (Br) の関係を図5に、保磁力 (HcJ) と残留磁束密度 (Br) の関係を図6にそれぞれ示す。なお、図6中、各プロットの近辺に示した値はGa成分添加量である。

【0057】

図4~図6から、試料No. 11~18についても、試料No. 1~10と同様の傾向が確認できた。また図5、図6から、Ga成分の添加量が0.02~3.0 wt%の範囲では、残留磁束密度 (Br) の低下を何ら招くことなく保磁力 (HcJ) が向上することがわかった。

【0058】

実施例1で得られた焼結体の相状態をX線回折により同定した。その結果、すべての焼結体はM相を含んでいたが、モル比で5~20%程度であり、W主相であることが確認できた。なお、X線回折の条件は以下のとおりである。

【0059】

X線発生装置: 3 kW

管電圧: 45 kV

管電流: 40 mA

サンプリング幅: 0.02 deg

走査速度: 4.00 deg/min

発散スリット: 1.00 deg

散乱スリット: 1.00 deg

受光スリット: 0.30 mm

【実施例2】

【0060】

Ga成分を添加するタイミングと磁気特性の関係を確認するために行なった実験を実施例2として示す。

<実施例2-1>

Ga₂O₃粉末(1次粒子径: 2 μm)を配合時に2.0~6.0 wt%添加するとともに、第2微粉碎時に、SiO₂粉末(1次粒子径: 0.01 μm)を0.6 wt%、CaCO₃粉末(1次粒子径: 1 μm)を0.7 wt%、SrCO₃粉末(1次粒子径: 2 μm)を0.35 wt%、BaCO₃粉末(1次粒子径: 0.05 μm)を1.4 wt%、カーボン粉末(1次粒子径: 0.05 μm)を0.4 wt%それぞれ添加した以外は、実施例1と同様の条件で焼結体を作製した(試料No. 19~21)。

【0061】

<実施例2-2>

Ga₂O₃粉末(1次粒子径: 2 μm)の添加のタイミングを第2微粉碎時とした以外は、実施例2-1と同様の条件で焼結体を作製した(試料No. 22~24)。

【0062】

実施例2-1、実施例2-2で得られた焼結体について、実施例1と同様にして保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を測定した。その結果を表2、図7、図8にそれぞれ示す。また実施例1と同様に組成分析を行った。その結果を表2に示す。

【0063】

【表2】

| No. | Ga成分 | | 配合組成 | 組成分析値 | | | HcJ [Oe] | Br [G] | 備考 |
|-----|------------------|--------------|------|-------|------|------|-------------|-----------|--------|
| | 添加タイミング | 添加量 [wt%] | a+b | a+b | a | x | | | |
| 19 | 配合時 | 2.0 | 18 | 15.52 | 1.89 | 0.33 | 3766 | 4547 | 実施例2-1 |
| 20 | | 4.0 | | | | | 3980 | 4544 | |
| 21 | | 6.0 | | | | | 3888 | 4470 | |
| 22 | 微粉碎時 (第2微粉碎時) | 2.0 | | | | | 3834 | 4611 | 実施例2-2 |
| 23 | | 4.0 | | | | | 4078 | 4577 | |
| 24 | | 6.0 | | | | | 4316 | 4510 | |
| 25 | 微粉碎時 (第1微粉碎時) | 4.0 | | | | | 4145 | 4565 | 実施例2-3 |

a, a+b: $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Fe}^{2+}_a\text{Fe}^{3+}_b\text{O}_{27}$

配合時はa=0(Fe²⁺は仮焼きにより発生)

【0064】

図7に示すように、Ga成分を配合時に添加した場合及び微粉碎時に添加した場合のいずれにおいても、Ga成分添加による保磁力向上の効果が確認できたが、微粉碎時に添加した場合の方が高い保磁力(HcJ)を得ることができた。

また図8に示すように、残留磁束密度(Br)についてもGa成分を微粉碎時に添加した場合の方が、配合時に添加した場合よりも高い値を示した。

以上の結果から、Ga成分の添加タイミングは、微粉碎時が特に望ましいことがわかった。

【0065】

<実施例2-3>

第1微粉碎時にGa₂O₃粉末(1次粒子径: 2 μm)を4.0 wt%添加した以外は、実施例2-2と同様の条件で焼結体を作製した(試料No. 25)。

実施例2-3で得られた試料No. 25について、実施例1と同様にして保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を測定した。その結果を表2に示す。

【0066】

表2中、Ga成分の添加量が等しい試料No. 20、23、25を比較すると、第1微粉碎時にGa成分を添加した試料No. 25、第2微粉碎時にGa成分を添加した試料No. 23、配合時にGa成分を添加した試料No. 20の順に保磁力(HcJ)が高いことがわかる。また残留磁束密度(Br)についても試料No. 25及び試料No. 23の方が、試料No. 20よりも高い値を示した。

以上の結果から、Ga成分の添加のタイミングは配合時よりも微粉碎時が望ましく、特に第1微粉碎時にGa成分を添加することにより、より一層の高保磁力化が期待できることが確認できた。

【実施例3】

【0067】

仮焼き後に添加するSrCO₃及びBaCO₃の添加量による特性の影響を確認するために行なった実験を実施例3として示す。

<実験例3-1>

第2微粉碎時に、SiO₂粉末(1次粒子径: 0.01 μm)を0.6 wt%、CaCO₃粉末(1次粒子径: 1 μm)を0.35 wt%、カーボン粉末(1次粒子径: 0.05 μm)を0.4 wt%、ソルビトール(1次粒子径: 10 μm)を1.2 wt%、Ga₂O₃粉末(1次粒子径: 2 μm)を6.0 wt%添加するとともに、表3に示す量のSrCO₃粉末(1次粒子径: 2 μm)、BaCO₃粉末(1次粒子径: 0.05 μm)を添加した以外は、実施例1と同様の条件で焼結体を作製した。

<実験例3-2>

第2微粉碎時のSiO₂粉末(1次粒子径: 0.01 μm)添加量を0.45 wt%とした以外は、実施例3-1と同様の条件で焼結体を作製した。

【0068】

実施例3-1、及び実施例3-2で得られた焼結体について、実施例1と同様にして保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を測定した。その結果を表3に示す。また、得られた焼結体について、実施例1と同様に組成分析を行った。その結果を表3に示す。

【0069】

【表 3】

| No. | 添加量[wt%] | | 配合組成 | 組成分析値 | | HcJ | Br | 備考 |
|-----|-------------------|-------------------|------|-------|------|------|------|--------|
| | SrCO ₃ | BaCO ₃ | a+b | a+b | a | [Oe] | [G] | |
| 26 | 0 | 2.1 | 18.9 | 16.6 | 1.97 | 3666 | 4492 | 実施例3-1 |
| 27 | | 2.45 | | 16.2 | | 3760 | 4571 | |
| 28 | | 2.8 | | 15.9 | | 4053 | 4537 | |
| 29 | 0.35 | 1.75 | | 16.4 | | 3696 | 4510 | |
| 30 | | 2.1 | | 16.0 | | 3827 | 4550 | |
| 31 | | 2.45 | | 15.6 | | 4017 | 4547 | |
| 32 | 0.7 | 1.4 | | 16.3 | | 4017 | 4574 | |
| 33 | | 1.75 | | 16.0 | | 4011 | 4580 | |
| 34 | | 2.1 | | 15.7 | | 4303 | 4571 | |
| 35 | 1.05 | 2.45 | | 15.4 | | 4133 | 4571 | |
| 36 | | 1.4 | | 15.9 | | 3949 | 4550 | |
| 37 | | 1.75 | | 15.6 | | 4279 | 4547 | |
| 38 | 1.4 | 2.1 | | 15.3 | | 4120 | 4510 | |
| 39 | | 1.4 | | 15.5 | | 4017 | 4473 | |
| 40 | | 1.75 | | 15.2 | | 4151 | 4473 | |
| 41 | 1.75 | 1.4 | | 15.1 | | 4023 | 4504 | |
| 42 | 0.7 | 1.4 | | 16.3 | | 3895 | 4690 | 実施例3-2 |
| 43 | 1.05 | 1.4 | | 15.9 | | 4078 | 4629 | |
| 44 | 1.4 | 1.4 | | 15.5 | | 3821 | 4568 | |

a, a+b: $AFe^{2+}_aFe^{3+}_bO_{27}$ (ただし、AはSr及びBa)

配合時はa=0(Fe^{2+} は仮焼きにより発生)

【0070】

表3に示すように、第2微粉碎時の添加物を調整することにより、残留磁束密度(Br)及び保磁力(HcJ)の値が変動するが今回の検討範囲ではすべての点で高い特性が得られた。

【実施例4】

【0071】

以上の実施例1～3は Fe_2W 型フェライトに関するものであったが、 ZnW 型フェライトにGa成分を添加した場合の効果を確認するために行なった実験を実施例4として示す。

原料粉末として、 Fe_2O_3 粉末(1次粒子径: $0.3\mu m$)、 $SrCO_3$ 粉末(1次粒子径: $2\mu m$)及び ZnO 粉末(1次粒子径: $0.8\mu m$)を準備した。この原料粉末を最終組成が $SrZn_{1.5}Fe_{15}$ となるように秤量した後、湿式アトライタで2時間混合、粉碎した。

次いで、大気中で仮焼きを行った。仮焼き温度、保持時間、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は実施例1と同様である。

【0072】

続いて、実施例1と同様の条件で振動ミルにより解砕を行った。

次の微粉碎はボールミルにより2段階で行った。第1の微粉碎の前に、多価アルコールとしてソルビトール(1次粒子径: $10\mu m$)を1.2wt%添加した以外は、実施例1と同様の条件で第1の微粉碎を行なった。

第1の微粉碎後に、微粉碎粉末を大気中、 $800^\circ C$ で1時間保持する条件で熱処理を行

った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は実施例1と同様である。

続いて、ボールミルを用いて湿式粉碎する第2の微粉碎を行い、湿式成形用スラリを得た。なお、第2の微粉碎前に、上記熱処理がなされた微粉碎粉末に対し SiO_2 粉末（1次粒子径：0.01 μm ）を0.6wt%、 CaCO_3 粉末（1次粒子径：1 μm ）を0.35wt%、ソルビトール（1次粒子径：10 μm ）を1.2wt%添加した。これらに加えて、 Ga_2O_3 粉末（1次粒子径：2 μm ）を0～0.8wt%添加した。

【0073】

第2の微粉碎を施して得られたスラリを遠心分離器で濃縮し、濃縮された湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行った。なお、印加した磁界（縦磁場）は12kOe（1000kA/m）であり、成形体は直径30mm、高さ15mmの円柱状である。なお、いずれの成形においても不具合が生じなかった。この成形体を大気中で乾燥させた後、昇温速度5℃/分、最高温度1240℃で1時間焼成して焼結体を得た。

【0074】

実施例4で得られた焼結体について、実施例1と同様にして保磁力（HcJ）及び残留磁束密度（Br）を測定した。その結果を表4に示す。

【0075】

【表4】

| No. | Ga成分 添加量 [wt%] | HcJ [Oe] | Br [G] | 備考 |
|-----|----------------------|-------------|-----------|------|
| 45 | 0 | 709 | 4916 | 実施例4 |
| 46 | 0.2 | 721 | 4873 | |
| 47 | 0.4 | 751 | 4852 | |
| 48 | 0.8 | 782 | 4812 | |

【0076】

表4に示すように、ZnW型フェライトにGa成分を添加した場合にも、残留磁束密度（Br）の低下を抑制しつつ、保磁力（HcJ）を向上させることができた。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】実施例1（試料No. 1～10）における、Ga成分添加量と保磁力（HcJ）の関係を示すグラフである。

【図2】実施例1（試料No. 1～10）における、Ga成分添加量と残留磁束密度（Br）の関係を示すグラフである。

【図3】実施例1（試料No. 1～7）における、保磁力（HcJ）と残留磁束密度（Br）の関係を示すグラフである。

【図4】実施例1（試料No. 11～18）における、Ga成分添加量と保磁力（HcJ）の関係を示すグラフである。

【図5】実施例1（試料No. 11～18）における、Ga成分添加量と残留磁束密度（Br）の関係を示すグラフである。

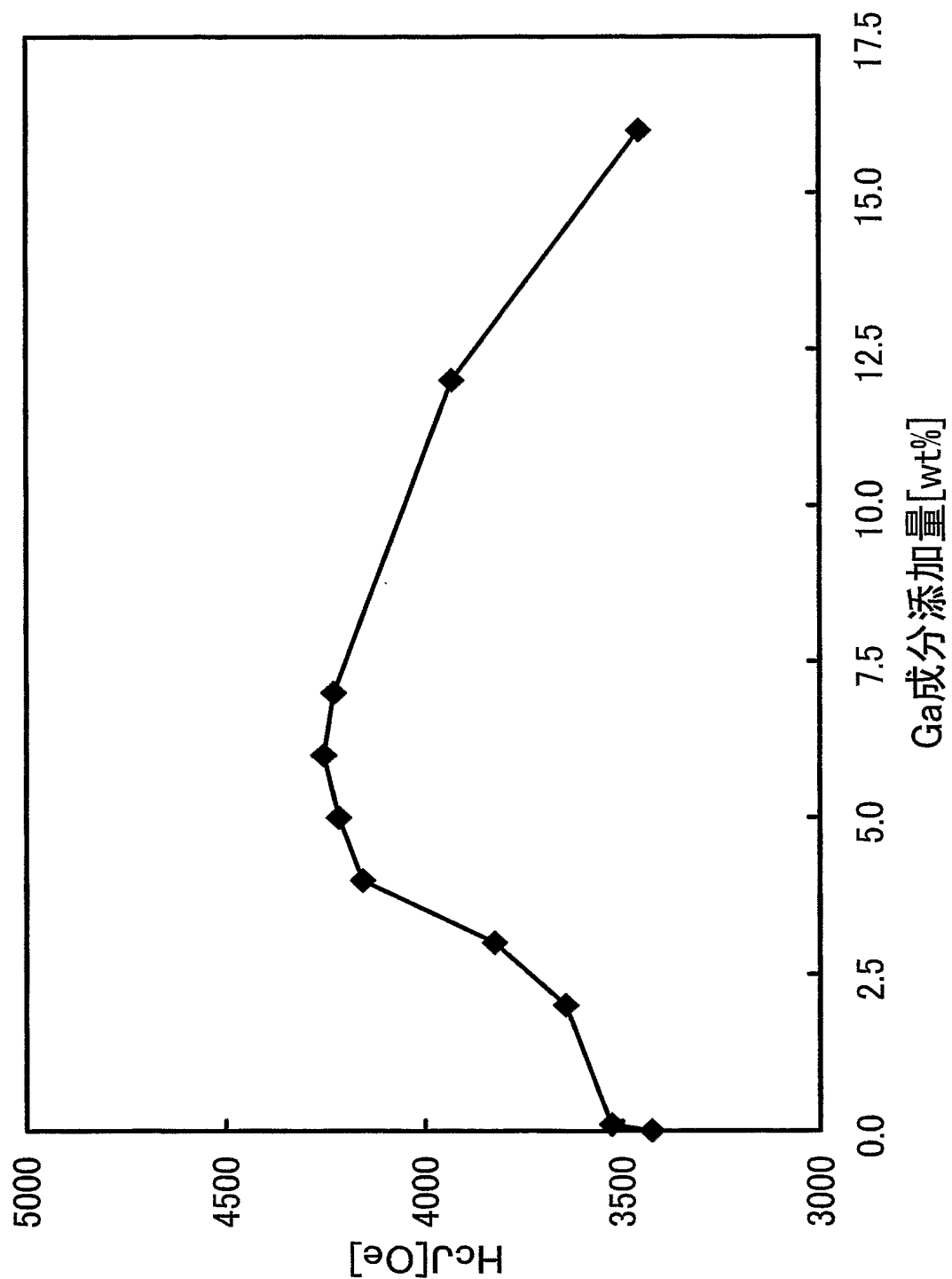
【図6】実施例1（試料No. 11～18）における、保磁力（HcJ）と残留磁束密度（Br）の関係を示すグラフである。

【図7】実施例2-1、実施例2-2で得られた焼結体について、Ga成分添加量と保磁力（HcJ）の関係を示すグラフである。

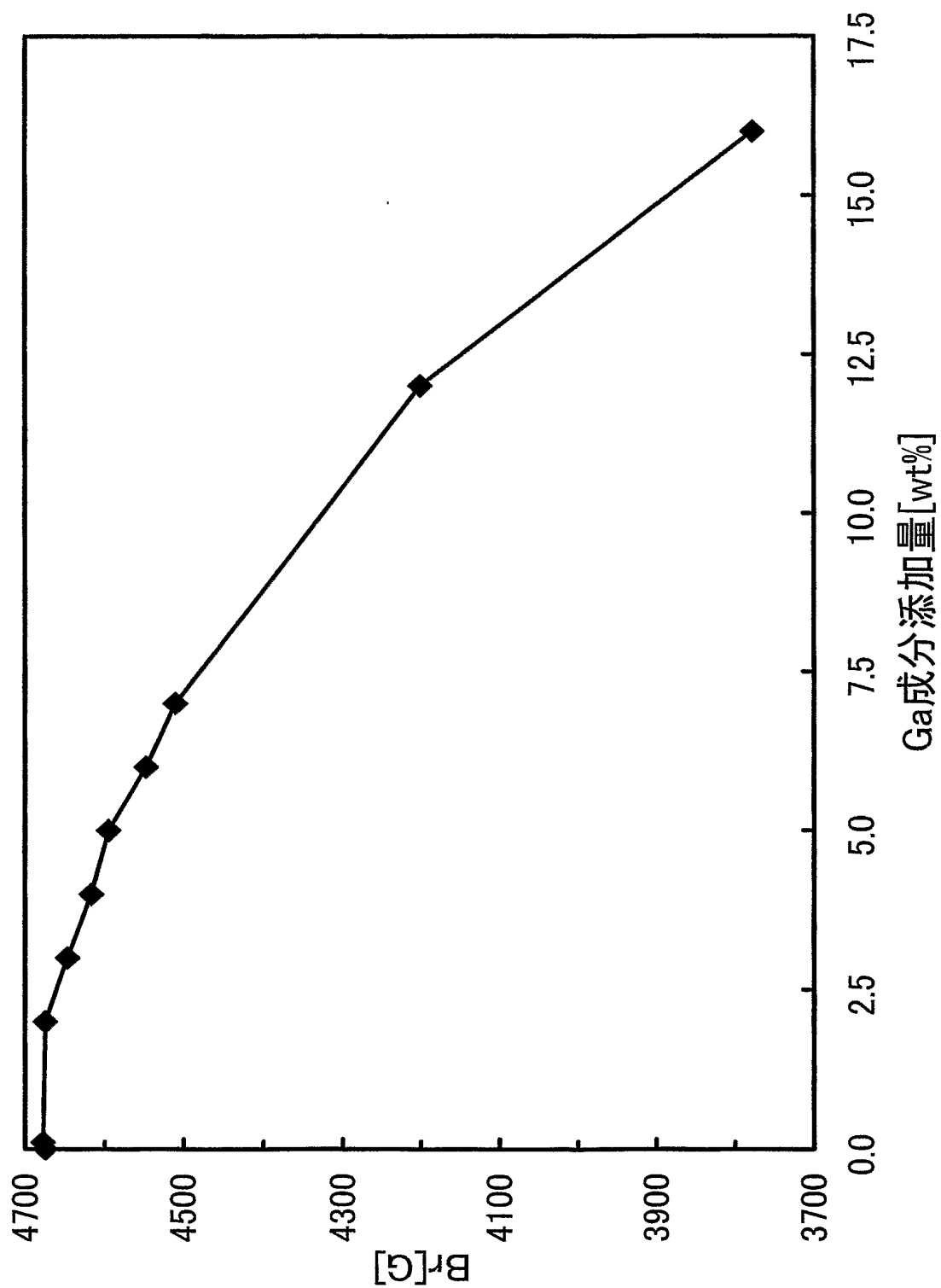
【図8】実施例2-1、実施例2-2で得られた焼結体について、Ga成分添加量と残留磁束密度（Br）の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

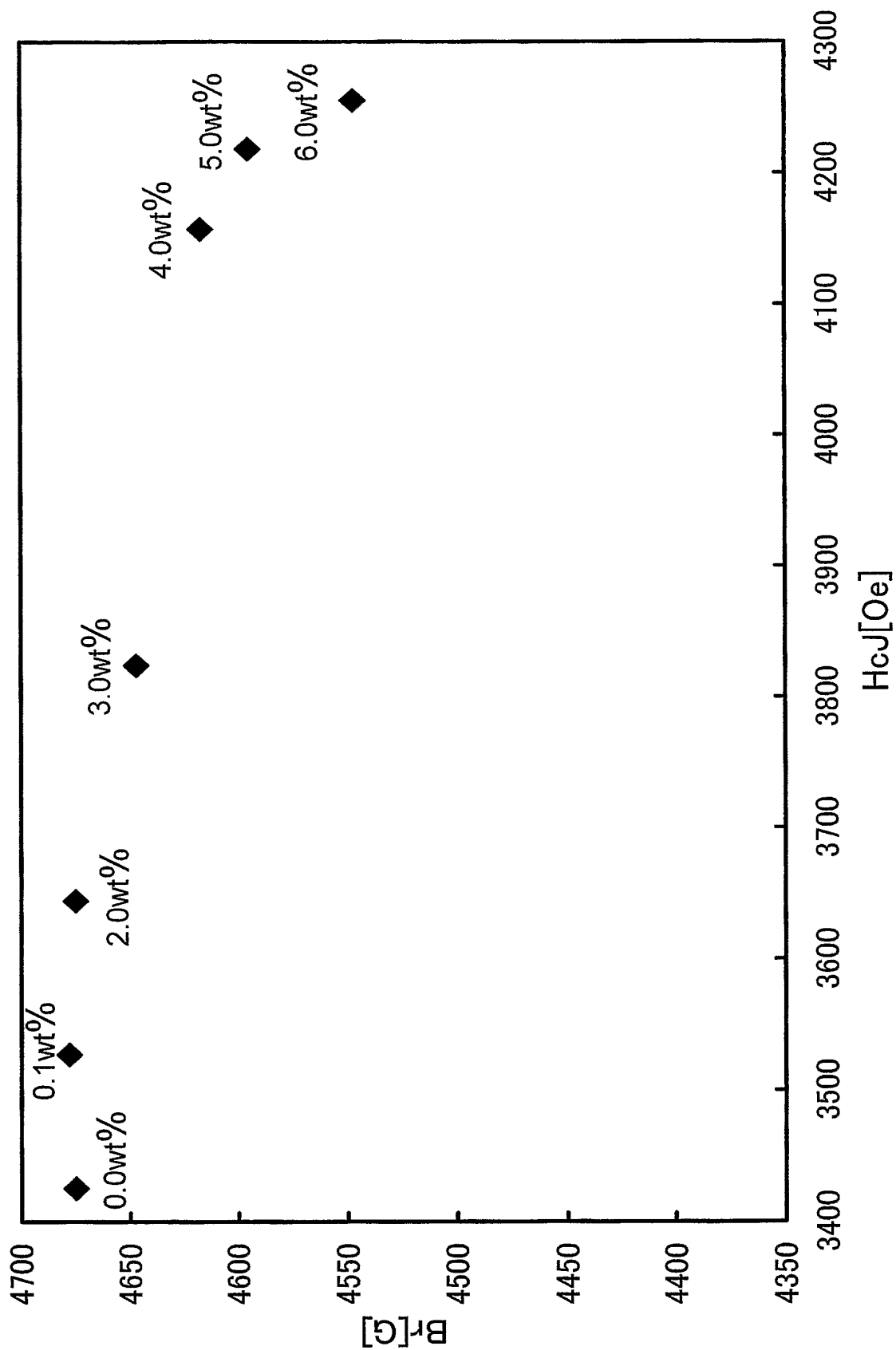
【図 1】



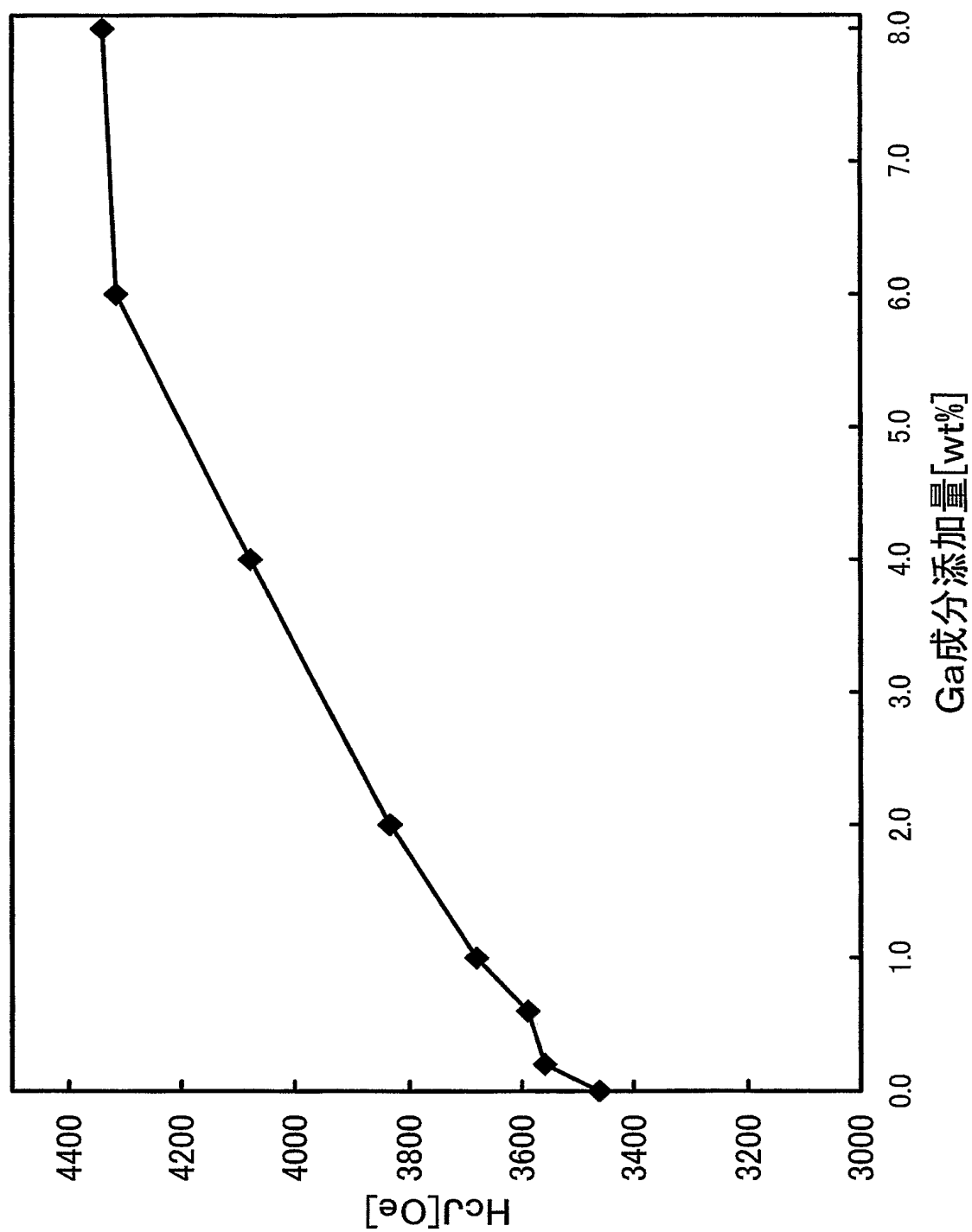
【図 2】



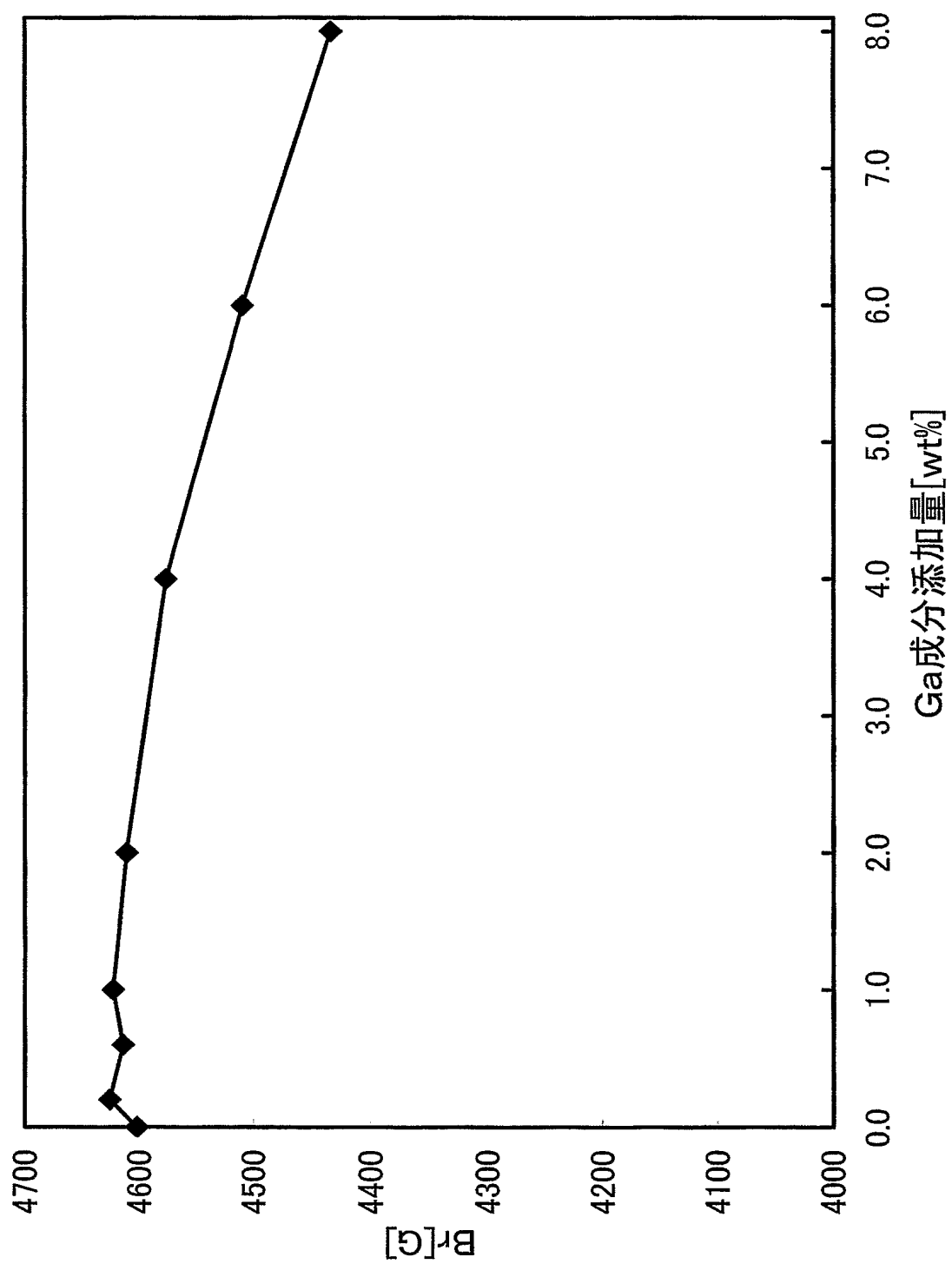
【図 3】



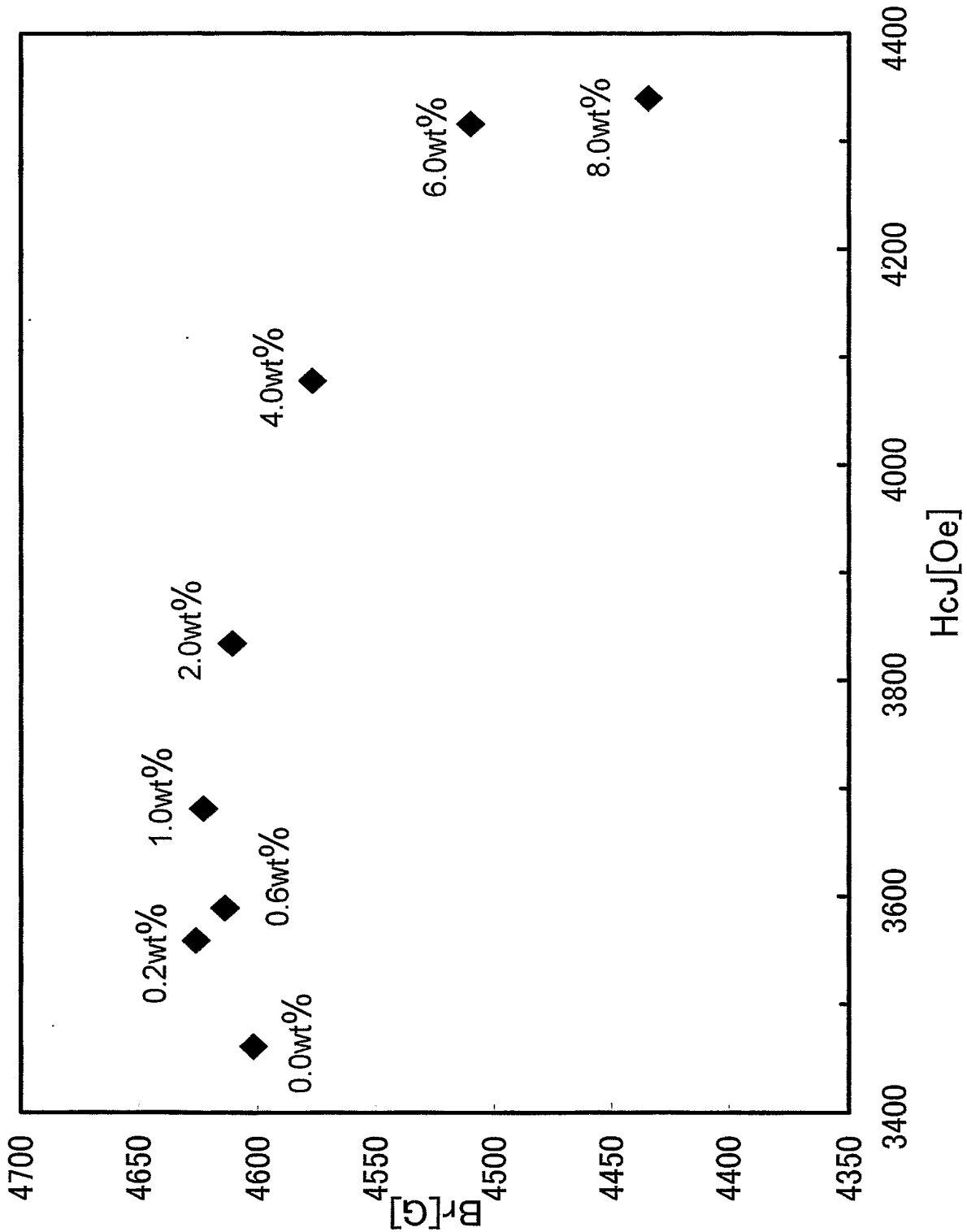
【図 4】



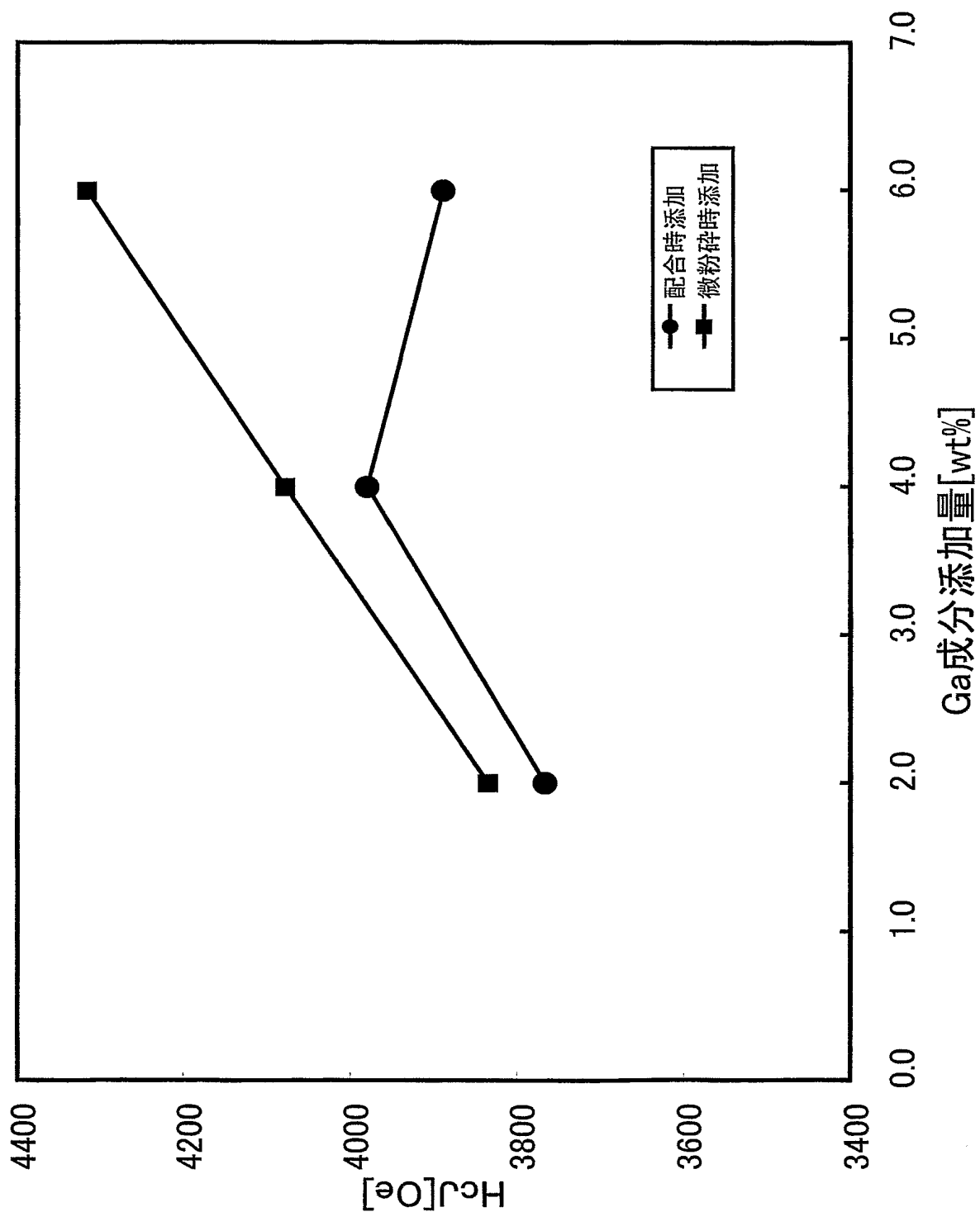
【図 5】



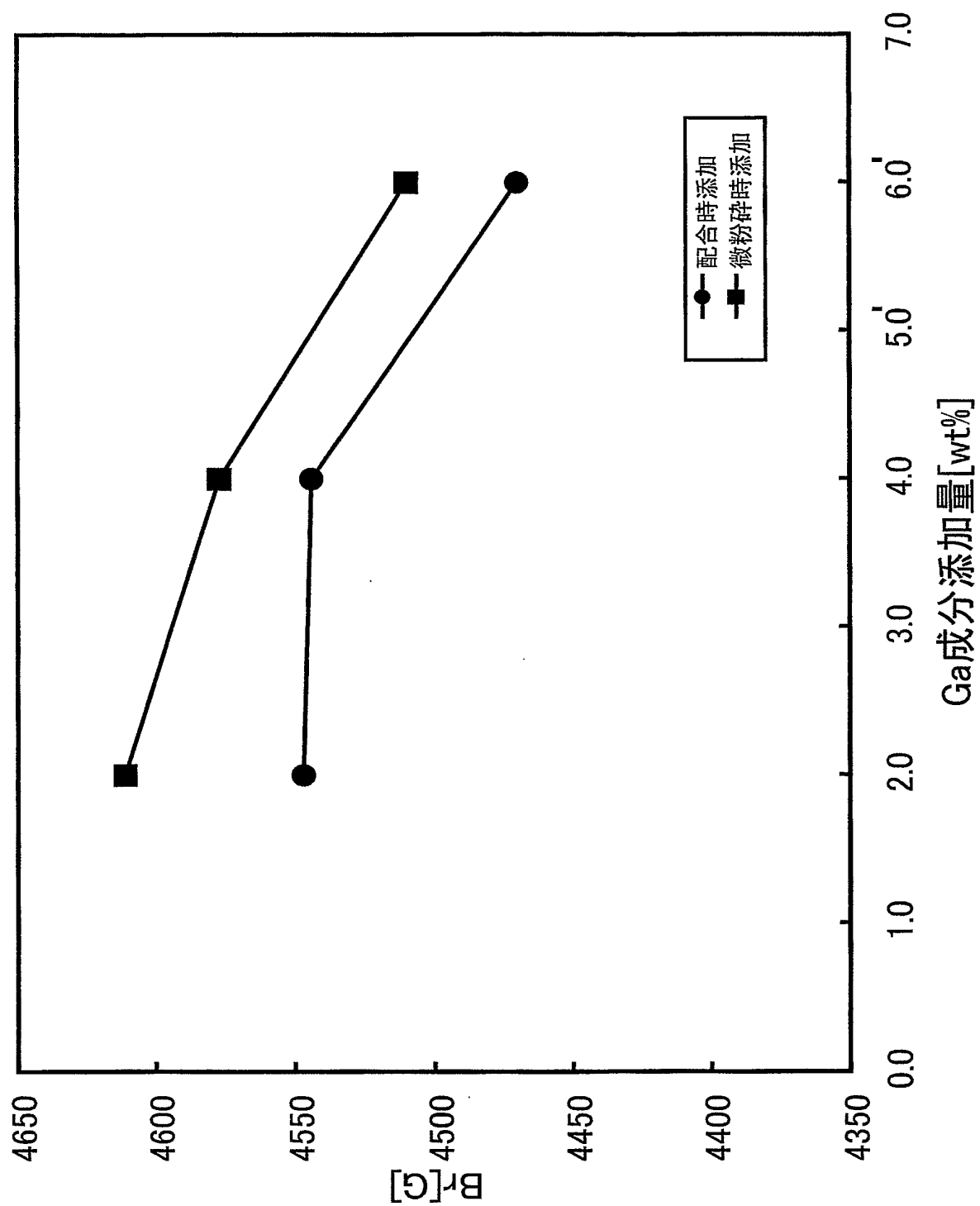
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 W型フェライトの磁気特性、特に保磁力を向上させる。

【解決手段】 六方晶W型フェライトが主相をなすフェライト磁性材料において、Ga成分をGa₂O₃換算で15wt%以下（ただし0を含まず）の範囲で添加するようにした。

特に、組成式AFe²⁺_aFe³⁺_bO₂₇（ただし、AはSr、Ba及びPbから選択される少なくとも1種の元素、 $1.1 \leq a \leq 2.4$ 、 $13.5 \leq a+b \leq 18.5$ ）で表される組成物を主成分とし、かつGa成分をGa₂O₃換算で15wt%以下（ただし0を含まず）含有する本発明のフェライト磁性材料によれば、3500Oe以上の保磁力及び4000G以上の残留磁束密度を兼備することができる。さらには、4000Oe以上の保磁力及び4500G以上の残留磁束密度を兼備することもできる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 4 - 1 3 0 7 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 6 月 2 7 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

氏 名

T D K 株式会社